

УДК 547-386+546.732

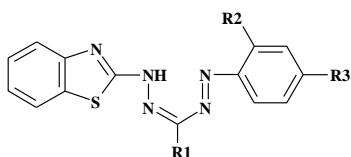
И.С. Павлова, И.Г. Первова  
(I.S. Pavlova, I.G. Pervova)  
УГЛТУ, Екатеринбург  
(USFEU, Ekaterinburg)  
Г.П. Белов  
(G.P. Belov)  
ИПХФ РАН, Черноголовка  
(IPCF RAS, Chernogolovka)  
И.И. Хасбиуллин  
(I.I. Khasbiullin)  
КНИТУ, Казань  
(KNRNU, Kazan)

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛХЕЛАТОВ  
КОБАЛЬТА (II) В РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА  
(CATALYTIC PROPERTIES OF COBALT (II) METAL CHELATES  
IN ETHYLENE OLIGOMERIZATION REACTION)**

*Исследованы новые синтезированные формаанаты кобальта(II), перспективные для использования в качестве эффективных металлокомплексных каталитических систем в реакции олигомеризации олефинов.*

*New synthesized cobalt(II) formazanates promising for using as efficient metal complex catalytic systems in the olefins oligomerization reaction has been investigated in this paper.*

Металлокомплексные соединения кобальта(II) находят широкое применение в различных каталитических реакциях, в том числе и в реакции промышленного значения – олигомеризации олефинов. Поскольку каталитическая активность и устойчивость металлохелатных соединений в первую очередь определяется ближайшим лигандным окружением иона металла и структурой координационной сферы, в данной работе методом прямого синтеза были выделены комплексные соединения кобальта(II) 1.1Co-1.5Co на основе формазановых лигандов, отличающихся природой и размером включенных в структуру заместителей, и изучены их каталитические характеристики в реакции олигомеризации этилена.



**1.1Co:** R1-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, R2-H, R3-H

**1.2Co:** R1- C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, R2-H, R3- OCH<sub>3</sub>

**1.3Co:** R1- C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R2-H, R3-H

**1.4Co:** R1- CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R2- H, R3- CH<sub>3</sub>

**1.5Co:** R1- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R2- H, R3- C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

Данными элементного анализа, ЯМР-спектроскопии (ядерной магнитно-резонансной), магнетохимии для соединений 1.1Co-1.5Co установлена реализация искаженной октаэдрической структуры металлхелатного узла, подтвержденная для комплекса 1.5Co рентгеноструктурным методом [1, 2].

Широкая вариабельность заместителей в молекулах исходного лиганда делает эти соединения удобными моделями для изучения влияния тонкого лигандного строения на каталитическую активность металлокомплексов в реакции олигомеризации этилена.

Впервые тестирование каталитической активности синтезированных металлхелатов кобальта(II) 1.1Co-1.5Co в реакции олигомеризации этилена было проведено при следующих условиях:  $V_{\text{толуола}} = 60$  мл,  $T = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{этилена}} = 2$  МПа,  $C_{\text{Co}} = 4 \cdot 10^{-5}$  моль/л, растворитель – толуол, в качестве сокатализаторов испытаны – метилалюмоксан (MAO), этилалюминийдихлорид ( $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ ) и диэтилалюминийхлорид ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ).

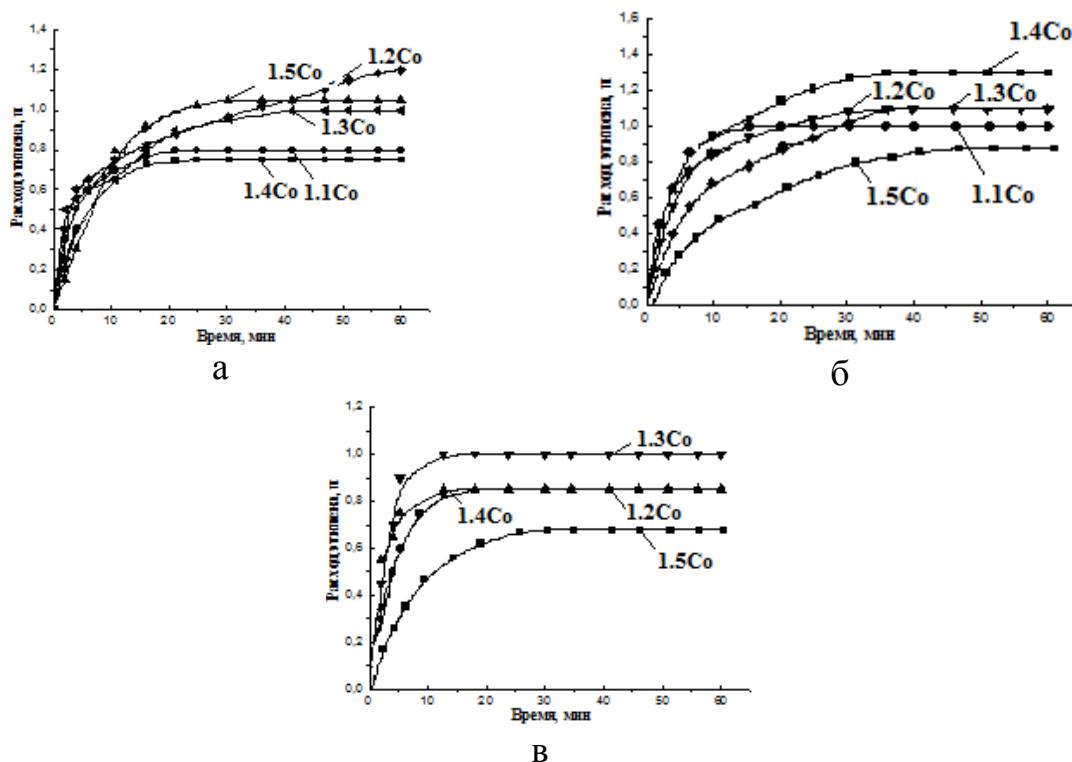
Кинетические кривые (рисунок) расхода этилена в присутствии каталитических систем на основе формазанатов кобальта(II) показывают, что среди синтезированных металлокомплексов Co(II) высокую каталитическую активность показали соединения 1.2Co, 1.3Co, 1.4Co, содержащие стереообъемные заместители в мезо-положении формазанового фрагмента.

Нельзя не отметить, что активность комплексных соединений кобальта(II), а также состав конечных продуктов реакции зависит от вида применяемых алюминийорганических соединений. Из рисунка видно, что активность системы постепенно возрастает в начальный период времени, который длится от 0 до 15–40 мин (в зависимости от типа сокатализатора), достигает максимума, после чего скорость реакции замедляется.

Наибольшее время действия кобальтовых катализаторов зафиксировано для реакции с использованием  $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ . Однако наибольшей селективностью по составу конечных (целевых) продуктов реакции обладают каталитические системы на основе диэтилалюминийхлорида. Содержание в них  $\alpha$ -олефинов (бутена-1 и гексена-1) составляет 70–80 мас. %, в то время как в присутствии этилалюминийдихлорида в основном синтезируются алкилпроизводные толуола.

Таким образом, в данной работе показана возможность с помощью молекулярного дизайна металлхелатов кобальта и направленного подбора сокатализатора контролировать селективность реакции олигомеризации этилена. Основной выявленной проблемой данных исследований стала проблема снижения активности синтезированных комплексных соединений с течением времени, что может быть связано с разрушением

или перестройкой координационной сферы металлокомплексов до полной дезактивации каталитического процесса при данных условиях проведения реакции. Поэтому именно на подбор наиболее оптимальных условий, позволяющих увеличить как расход этилена, так и время действия катализатора, должны быть направлены дальнейшие исследования в данном направлении.



Кинетические кривые расходования этилена в реакции олигомеризации в присутствии формазанатов кобальта(II) ( $V_{\text{толуола}} = 60$  мл,  $T = 80$  °С, сокатализатор MAO,  $p_{\text{этилена}} = 2$  МПа,  $C_{\text{Co}} = 4 \cdot 10^{-5}$  моль/л:  
 а – сокатализатор MAO (MAO : Co = 500:1 (мол));  
 б – сокатализатор  $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$  ( $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$  : Co = 100:1 (мол));  
 в – сокатализатор  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  : Co = 20:1 (мол))

### Библиографический список

1. Шмелев Л.В., Первова И.Г., Липунова Г.Н. [и др.]. Строение 1-арил-3-фенил(алкил)-5-(2-бензтиазолил)формазанатов кобальта(II) // Коорд. химия. 1993. Т. 19, № 12. С. 904–910.
2. Nyholm R.S. Magnetochemistry // J. Inorg. Nuclear Chem. 1958. № 8. P. 401–422.